

Rec'd PCT/PTO MAY 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Juni 2004 (03.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/046708 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: G01N 27/416,
27/403

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/012668

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. November 2003 (13.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 53 595.7 15. November 2002 (15.11.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): ENDRESS + HAUSER CONDUCTA GMBH+CO.
KG [DE/DE]; Dieselstrasse 24, 70839 Gerlingen (DE).

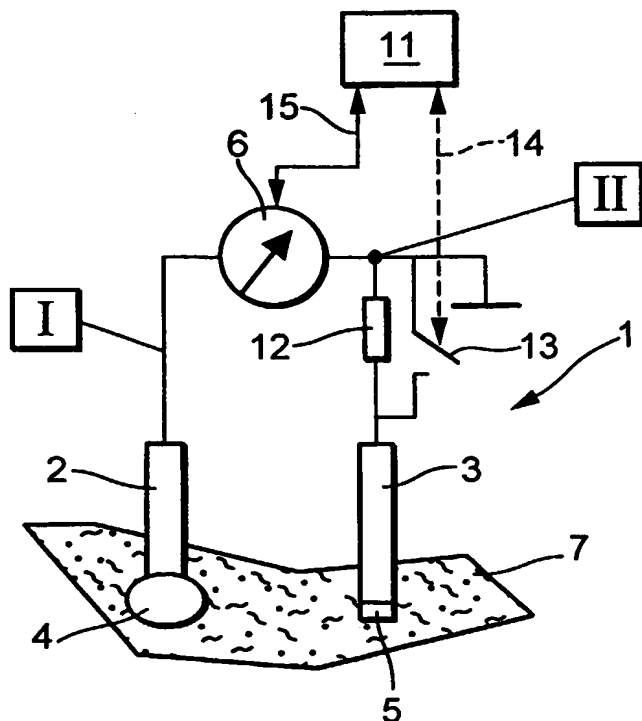
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PECHSTEIN, Torsten
[DE/DE]; Reichsstrasse 11, 01445 Radebeul (DE).
SCHOLZ, Katrin [DE/DE]; Oberer Eugen 22, 09627
Bobritzsch (DE). HÄRTIG, Sven [DE/DE]; Hauptstrasse
74, 04643 Frankenhain (DE).(74) Anwalt: ANDRES, Angelika; c/o Endress + Hauser
Deutschland Holding GmbH, PatServe, Colmarer Strasse
6, 79576 Weil am Rhein (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR MONITORING A REFERENCE HALF CELL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR ÜBERWACHUNG EINER REFERENZHALBZELLE



(57) Abstract: The invention relates to a method for monitoring a reference half cell (3). Together with a measuring half cell (2), said reference half cell (3) forms a potentiometric measuring point (1) for determining and/or monitoring an ion concentration of a medium (7). The ionic concentration of the medium (7) is determined on the basis of at least one measuring signal detected in a measuring circuit between the measuring half cell (2) and the reference half cell (3). According to the invention, the measuring point (1) is operated intermittently in an operating mode and in a test mode, the ionic concentration being measured in the operating mode, and the functional efficiency of the reference half cell (3) being checked in the test mode.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Überwachung einer Referenzhalbzelle (3), wobei die Referenzhalbzelle (3) mit einer Meßhalbzelle (2) eine potentiometrische Meßstelle (1) zur Bestimmung und/oder Überwachung einer Ionenkonzentration eines Mediums (7) bildet und wobei anhand zumindest eines in einem Meßkreis zwischen der Meßhalbzelle (2) und der Referenzhalbzelle (3) ermittelten Meßsignals die Ionenkonzentration des Mediums (7) bestimmt wird. Erfindungsgemäß wird die Meßstelle (1) intermittierend in einem Betriebsmodus und in einem Testmodus betrieben, wobei im

Betriebsmodus die Ionenkonzentration gemessen wird und wobei im Testmodus die Funktionstüchtigkeit der Referenzhalbzelle (3) überprüft wird.

WO 2004/046708 A1



SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren und Vorrichtung zur Überwachung einer Referenzhalbzelle

5

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Überwachung einer Referenzhalbzelle, wobei die Referenzhalbzelle mit einer Meßhalbzelle eine potentiometrische Meßstelle zur Bestimmung und/oder Überwachung einer Ionenkonzentration eines Mediums bildet und wobei anhand eines in dem Meßkreis zwischen der Meßhalbzelle und der Referenzhalbzelle ermittelten Meßwerts die Ionenkonzentration des Mediums ermittelt wird.

15

Bei der potentiometrischen Meßstelle zur Bestimmung der Ionenkonzentration in einem flüssigen Medium handelt es sich beispielsweise um einen pH-Sensor. Der pH-Sensor kann als Glaselektrode oder als ISFET-Sensor ausgebildet sein. Die Spannung, die sich zwischen der Meßhalbzelle und der Referenzhalbzelle ausbildet, dient als Maß für den pH-Wert bzw. für die Ionenkonzentration des Mediums. Die Grundlagen der pH-Meßtechnik und der Aufbau von pH-Sensoren sind beispielsweise in dem Buch "Abwasser – Meß- und Regeltechnik", Hrsg: Endress+Hauser GmbH + Co., 2. Auflage, S. 81 ff. beschrieben.

25

Bevorzugt handelt es sich bei den pH-Meßhalbzellen um sog. Glaselektroden oder um ISFET-Sensoren. Diese finden in vielen Bereichen der Chemie, Umweltanalytik, Medizin, Industrie und Wasserwirtschaft eine breite Anwendung. Für die unterschiedlichsten Anwendungen werden beide Typen von Sensoren von der Anmelderin angeboten und vertrieben. Wie bereits gesagt, weisen die für potentiometrische Messungen benutzten Glaselektroden und ISFET-Sensoren üblicherweise Referenzhalbzellen auf, die in hohem Maße konstante Potentiale ausbilden.

30

Bei Glaselektroden werden in der Regel Silber/ Silberchlorid- oder Kalomelelektroden verwendet. Der Kontakt von der Referenzhalbzelle zum Meßmedium wird über einen Brückenelektrolyten hergestellt. Der

35

Brückenelektrolyt kann flüssig oder verfestigt sein und muß in der Regel bestimmte Voraussetzungen erfüllen: Einerseits soll er das Potential der Referenzhalbzelle wenig beeinflussen; andererseits soll er mit dem Meßmedium ein möglichst kleines Diffusionspotential bilden. Sind die Voraussetzungen erfüllt, so liefert die Referenzhalbzelle ein prozeßunabhängiges und stabiles Referenzsignal.

In vielen Anwendungsfällen der pH-, REDOX- und ISE-Meßtechnik kommen flüssigüberführte Referenzhalbzellen zum Einsatz. Flüssigüberführte Referenzhalbzellen weisen einen Flüssigkontakt zwischen dem Prozeß – sprich dem Medium – und dem Inneren der Referenzhalbzelle auf. Dieser Flüssigkontakt ist üblicherweise als poröser Keramikstift mit einem Porendurchmesser im μm -Bereich ausgebildet. Prozeßbedingt kann nun diese poröse Keramik verstopfen. Tritt eine Verstopfung bzw. Verblockung der Keramik auf, ist der Übergang sehr hochohmig und es ist keine niederohmige Ankopplung der Referenzhalbzelle an das Medium mehr gegeben. Daher können sich Störspannungen dem Potential der Referenzhalbzelle aufprägen, die die Meßgenauigkeit mitunter erheblich beeinträchtigen können. Im Falle einer pH-Wertmessung können diese Störspannungen durchaus Änderungen von mehreren pH-Werten entsprechen. Als Folge der Störspannungen werden folglich von der Meßstelle pH-Werte ausgegeben, die die tatsächliche Ionenkonzentration in dem Medium nicht mehr widerspiegeln. In der Praxis werden übrigens ca. 90% der bei Ionenkonzentrationsmessungen auftretenden Fehlmessungen durch eine Fehlfunktion der Referenzhalbzelle hervorgerufen.

Es ist bereits eine Methode bekannt geworden, wie sich eine Fehlfunktion einer Referenzhalbzelle, die durch die Verblockung des Übergangs zwischen der Referenzhalbzelle und dem Meßmedium hervorgerufen wird, erkennen läßt. Nach dieser bekannten Methode wird eine Fehlfunktion der Referenzhalbzelle dadurch erkannt, daß im Prozeß die Impedanz der Flüssigüberführung zwischen der Referenzhalbzelle und dem Meßmedium überwacht wird. Sobald ein vorgegebener Grenzwert überschritten wird, wird ein Alarm gesetzt.

In Fig. 1 sind die wesentlichen Komponenten einer pH-Meßstelle 1 dargestellt, wie sie in der Meßtechnik zum Einsatz kommt. Die Meßstelle 1 besteht aus

einer Meßhalbzelle 2, einer Referenzhalbzelle 2 und einem Meßgerät 6, das üblicherweise die Spannung zwischen den beiden Halbzellen 2, 3 mißt. Diese Spannung ist umgekehrt proportional zum pH-Wert des Meßmediums 7.

5 Die pH-Meßhalbzelle 2 weist üblicherweise einen Innenwiderstand von 50 - 1000 M Ω auf. Über das Meßmedium 7 besteht eine Verbindung zur flüssig-
überführten Referenzhalbzelle 3. Diese Verbindung hat üblicherweise eine
Impedanz in der Größenordnung von 1-100 k Ω und liegt damit um einige
Größenordnungen unter der Impedanz der Meßhalbzelle 2. Das Meßgerät 6
10 ermittelt die Spannung zwischen den beiden Halbzellen 2, 3, wobei die
Referenzhalbzelle 3 im Meßgerät 6 auf Massepotential liegt. Durch die relativ
geringe Impedanz der flüssigüberführten Referenzhalbzelle 3 liegt somit auch
das Medium 7 bis an die Glasmembran 4 heran auf dem Massepotential des
Meßgeräts 6.

15 Tritt an der flüssigüberführten Referenzhalbzelle 3 eine Verblockung auf, so
machen sich elektrische Störpotentiale zwischen der Meßhalbzelle 2 und der
Referenzhalbzelle 3 in der Messung bemerkbar. Da die Meßhalbzelle 2 und
die Referenzhalbzelle 3 elektrisch gesehen in Reihe geschaltet sind, wird
jedoch die Summe der Impedanzen durch die Impedanz der Meßhalbzelle 2
20 dominiert. Daher läßt eine - wie in Fig. 1 dargestellte - einfache Widerstands-
messung zwischen den Punkten \leftarrow und \uparrow keinen Schluß auf die aktuelle
Impedanz der Referenzhalbzelle 3 zu.

Um die Impedanz der Referenzhalbzelle 3 gezielt überwachen zu können, ist
25 es bekannt geworden, eine Meßstelle 1 in symmetrischer Beschaltung zu
verwenden. Eine derartige Beschaltung ist in Fig. 2 skizziert. Die Meßhalbzelle
2 wird niederohmig gegen einen Metallstift 10 betrieben; gegen den Metallstift
10 wird auch die Referenzhalbzelle 3 vermessen. Der Metallstift 10 hat nun –
im Gegensatz zu der Referenzhalbzelle 3 – den Vorteil, daß er nicht verblockt.
30 Zwar liefert auch der Metallstift 10 kein konstantes Bezugspotential, da sich
an ihm Redoxpotentiale ausbilden können. Dies ist für die Messungen mittels
der Meßgeräte 8 und 9 jedoch auch nicht von Belang, da letztlich die Differenz
der Meßwerte aus beiden Messungen gebildet wird, wodurch sich der Einfluß
sich ändernder Redoxpotentiale an dem Metallstift 10 herauskürzt. Folglich ist
35 die zwischen den beiden Punkten \leftarrow und \uparrow gemessene Impedanz im
wesentlichen von der Impedanz der flüssigüberführten Referenzhalbzelle 2

abhängig. Damit ist diese Methode bestens dazu geeignet, eine Fehlfunktion der Referenzhalbzelle 3 aufgrund einer Verblockung zu erkennen.

Die Nachteile der bekannten Lösung sind jedoch nicht zu übersehen:

5

- Es muß ein nicht unerheblicher Mehraufwand betrieben werden. Neben dem zusätzlichen Metallstift ist eine aufwendigere Armatur, eine zusätzliche Verkabelung und eine erweiterte Elektronik erforderlich.
 - Ein Alarm für die Fehlfunktion der Referenzhalbzelle wird erst ausgelöst, wenn ein zuvor festgelegter Grenzwert überschritten wird. Der Alarm wird
- 10 völlig unabhängig davon gesetzt, ob der erhöhte Wert der Impedanz der Referenzhalbzelle die Messung überhaupt stört oder ob die Störung eventuell schon vor Erreichen des Grenzwertes so gravierend war, daß die Messung bereits zu diesem Zeitpunkt erheblich gestört wurde.

15

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung vorzuschlagen, die es erlauben, die Referenzhalbzelle einer Meßstelle gezielt auf eine Fehlfunktion hin zu überwachen.

20

Die Aufgabe wird bezüglich des erfindungsgemäßen Verfahrens dadurch gelöst, daß die Meßstelle intermittierend in einem Betriebsmodus und in einem Testmodus betrieben wird, wobei in dem Betriebsmodus die Ionenkonzentration gemessen wird und wobei in dem Testmodus die Funktionsfähigkeit der Referenzhalbzelle überprüft wird.

25

Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist vorgesehen, daß im Testmodus und im Betriebsmodus der Rauschanteil des Meßsignals ermittelt wird. Weiterhin wird vorgeschlagen, daß im Testmodus zur Ermittlung des Rauschanteils des Meßsignals eine Impedanz, insbesondere ein Widerstand im Meßkreis aktiviert wird und daß im

30 Betriebsmodus die Impedanz verändert wird. Bevorzugt wird im Betriebsmodus der Widerstand kurzgeschlossen.

35

Eine vorteilhafte Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß zwecks Veränderung bzw. zwecks Zu- und Abschaltung der Impedanz, insbesondere des Widerstandes ein Impedanzveränderungselement betätigt

wird. Insbesondere handelt es sich bei dem Impedanzveränderungselement um einen Schalter, der z.B. in Parallelschaltung zu dem Widerstand angeordnet ist.

5 Darüber hinaus wird vorgeschlagen, daß die Rauschanteile des Meßsignals im Betriebsmodus und im Testmodus gemessen werden und daß anhand des Verhältnisses der Änderungen der Rauschanteile im Betriebsmodus und im Testmodus eine Fehlfunktion der Referenzhalbzelle erkannt und eine entsprechende Meldung ausgegeben wird.

10

 Eine Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens ermöglicht es, eine Aussage hinsichtlich der voraussichtlichen Standzeit der Referenzhalbzelle zu treffen: Hierzu werden die Rauschanteile der Meßsignale bzw. die Verhältnisse der Änderungen der Rauschanteile der Meßsignale im Betriebsmodus und
15 im Testmodus fortlaufend abgespeichert; es wird eine Meldung ausgegeben, nach welcher Zeitspanne die Referenzhalbzelle voraussichtlich eine Fehlfunktion aufweisen wird.

20

 Die Aufgabe wird bezüglich der erfindungsmäßigen Vorrichtung dadurch gelöst, daß die Regel-/Auswerteeinheit die Meßstelle intermittierend in einem Betriebsmodus und in einem Testmodus betreibt, und daß die Regel-/Auswerteeinheit in dem Betriebsmodus die Ionenkonzentration des Mediums bestimmt und in dem Testmodus die Funktionstüchtigkeit der Referenzhalbzelle überprüft.

25

 Bevorzugt ist eine Impedanz, insbesondere ein Widerstand in dem Meßkreis vorgesehen. Eine vorteilhafte Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung sieht vor, daß im Betriebsmodus der Widerstand kurzgeschlossen ist und der Widerstand im Testmodus in den Meßkreis zugeschaltet ist. Es versteht sich von selbst, daß jede andere Art von Impedanzänderung im
30 Meßkreis im Zusammenhang mit der Erfindung einsetzbar ist.

35

 Bevorzugt ist ein Impedanzveränderungselement, z. B. ein Schalter vorgesehen, der parallel zu dem Widerstand geschaltet ist. Dieser Schalter wird von der Auswerte-/Regeleinheit betätigt.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung sieht vor, daß die Regel-/Auswerteeinheit eine Änderung des Verhältnisses der Rauschanteile im Betriebsmodus und im Testmodus, sobald sie über einen vorgegebenen Schwellenwert liegt, dahingehend interpretiert, daß die Referenzhalbzelle korrekt arbeitet.

Insbesondere gibt die Regel-/Auswerteeinheit eine Fehlfunktion der Referenzhalbzelle aus, wenn das Verhältnis der Rauschanteile des Meßsignals im Betriebsmodus und im Testmodus näherungsweise unverändert ist.

Um 'Ausreißer bei den Meßsignalen' zu eliminieren, verwendet die Regel-/Auswerteeinheit zur Erkennung einer Fehlfunktion bzw. der korrekten Arbeitsweise der Referenzhalbzelle statistische Auswertemethoden.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Zeichnungen näher erläutert. Es zeigt:

Fig. 1: eine aus dem Stand der Technik bekannte Meßstelle zur Messung und/oder Überwachung der Ionenkonzentration eines Mediums,

Fig. 2: eine aus dem Stand der Technik bekannte Beschaltung zwecks Überwachung der Referenzhalbzelle der in Fig. 1 gezeigten Meßstelle,

Fig. 3: eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Überwachung der Referenzhalbzelle einer potentiometrischen Meßstelle und

Fig. 4: ein Diagramm, in dem die Verhältnisse der Rauschanteile der Meßsignale im Betriebsmodus und im Testmodus bei unterschiedlichen Gegebenheiten dargestellt sind.

In Fig. 1 ist eine aus dem Stand der Technik bekannte Meßstelle 1 zur Messung und/oder Überwachung der Ionenkonzentration eines Mediums 7

dargestellt. Fig. 2 zeigt eine aus dem Stand der Technik bekannte Beschaltung der in Fig. 1 gezeigten Meßstelle, die dazu dient, die Referenzhalbzelle 3 der Meßstelle 1 auf eine Verblockung hin zu überwachen. Beide Lösungen sind bereits in der Beschreibungseinleitung hinreichend beschrieben.

Fig. 3 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Überwachung der Referenzhalbzelle 3 einer Meßstelle 1, die zur Bestimmung und/oder Überwachung der Ionenkonzentration eines Mediums 7 dient. Insbesondere handelt es sich bei der Meßstelle 1 um eine pH-Meßstelle.

Die erfindungsgemäße Lösung unterscheidet sich von der in Fig. 1 gezeigten bekannten Lösung dadurch, daß in dem Meßkreis ein Widerstand 12 vorgesehen ist, dem ein Schalter 13 parallel geschaltet ist. Der Schalter 13 wird von der Regel-/Auswerteeinheit 11 im Betriebsmodus bzw. im Meßmodus geschlossen und im Testmodus geöffnet. Folglich ist im Betriebsmodus der Widerstand 12 kurzgeschlossen bzw. die Referenzhalbzelle 3 ist niederohmig mit dem Massepotential verbunden, während im Testmodus an dem Widerstand 12 ein Spannungsabfall auftritt.

Hauptbestandteil der Regel-/Auswerteeinheit 11 ist ein Mikroprozessor, welcher in der Fig. 3 nicht gesondert dargestellt ist. Dieser dient zusammen mit einem gleichfalls nicht gesondert dargestellten Analog/Digital-Wandler zur Wandlung, Berechnung und Darstellung des Meßsignals bzw. des Meßwerts. Derartige Regel-/Auswerteeinheiten 11 sind z.B. in den von der Anmelderin angebotenen und vertriebenen pH-Meßumformern bereits realisiert und damit Stand der Technik.

Die Meßsignale, üblicherweise Spannungswerte, die beispielsweise den pH-Wert des Mediums 7 widerspiegeln, sind nun keineswegs konstant. Vielmehr ist ein gemittelter gemessener Spannungswert immer von einem Rauschen überlagert. Wird der Schalter 13 geöffnet, so ist die Referenzhalbzelle 3 über den Widerstand 12 mit dem Massepotential verbunden und die Ankopplung an das Massepotential wird schlechter. Folglich nimmt in Abhängigkeit von der Größe des Widerstandes 12 auch das dem Mittelwert des Meßsignals überlagerte Rauschen zu.

Ist die flüssigüberführte Referenzhalbzelle 3 jedoch verblockt und liegt die Impedanz der Referenzhalbzelle 3 in der Nähe des zugeschalteten Widerstands 12 oder ist sie größer als der zugeschaltete Widerstand 12, so verändert sich das Rauschen durch den zugeschalteten Widerstand 12 nur unwesentlich.

Erfindungsgemäß wird der Effekt ausgenutzt, daß anhand der Rauschanteile der Meßsignale im Betriebsmodus und im Testmodus Aussagen hinsichtlich einer Verblockung der Referenzhalbzelle 3 getroffen werden können. Die Messung im Testmodus dauert nur wenige Millisekunden. Während dieser Zeitdauer muß der zuvor ermittelte Meßwert im Hold-Zustand gehalten werden. Damit wird verhindert, daß ein gestörter Meßwert zwecks Weiterverarbeitung ausgegeben wird.

In Fig. 4 ist ein Diagramm zu sehen, in dem die Verhältnisse der Rauschanteile der Meßsignale im Betriebsmodus und im Testmodus unter unterschiedlichen Einbau- und Betriebsbedingungen dargestellt sind. Die jeweils vier unterschiedlich gekennzeichneten Balken simulieren vier verschiedene Arbeitsbedingungen, unter denen eine potentiometrische Meßstelle an ihrem Einbauort bei industriellen Anwendungen verläßliche Meßergebnisse liefern muß. Bei ungeerdeten Meßmedien können äußere elektromagnetische Störfelder die Messungen negativ beeinflussen. Bei turbulenten, z.B. strömenden Medien treten gleichfalls lokal Störfelder auf.

Bei den Balken, die von links oben nach rechts unten schraffiert sind, handelt es sich um ein ruhendes Medium 7; zusätzlich wurde der Behälter, in dem sich das Medium 7 befindet, geerdet. Bei den Balken, die von rechts oben nach links unten schraffiert sind, handelt es sich um ein turbulentes, z.B. um ein strömendes Medium 7. Auch hier ist der Behälter geerdet. Bei den leeren Balken ist der Behälter ungeerdet und das Medium ist in Ruhe. Im Falle der gepunkteten Balken ist der Behälter ungeerdet, und das Medium ist turbulent.

Die Ziffern 1 – 5 kennzeichnen Arbeitsbedingungen, bei denen die Meßstelle 1 in verschiedenen Medien bei unterschiedlichen Temperaturen zum Einsatz kommt. Ziffer 1 kennzeichnet ein Medium mit einer geringen Leitfähigkeit bei

einer relativ geringen Temperatur, Ziffer 2 bezieht sich auf ein Medium mit geringer Leitfähigkeit bei einer höheren Temperatur. Im Falle der Ziffern 3 und 4 findet die Messungen in einer Säure bei unterschiedlichen Temperaturen statt. Ziffer 5 kennzeichnet den Fall, daß es sich bei dem Medium um eine
5 Säure handelt und daß sich das Medium zusätzlich in einem Metallgefäß befindet.

Im linken Teil des Balkendiagramms sind für alle zuvor genannten Einsatzbedingungen die prozentualen Änderungen des Rauschens im Betriebsmodus
10 und im Testmodus dargestellt, und zwar für den Fall, daß die Referenzhalbzelle 3 unblockt ist. Selbst im ungünstigsten Fall ist der Rauschanteil im Betriebsmodus um einen Faktor 5 größer als der Rauschanteil im Testmodus. Im rechten Teil des Balkendiagramms sind die prozentualen Änderungen des Rauschens im Betriebsmodus und im Testmodus bei einer verblockten
15 Referenzhalbzelle 3 dargestellt. Es ist klar ersichtlich, daß das Rauschen in beiden Modi nahezu konstant ist. Erfindungsgemäß ist ein näherungsweise unveränderter Rauschanteil im Betriebsmodus und im Testmodus ein klarer Hinweis auf eine Fehlfunktion der Referenzhalbzelle.

Bezugszeichenliste

5	1	Meßstelle
	2	Meßhalbzelle
	3	Referenzhalbzelle
	4	Glasmembran
	5	Poröse Keramik
10	6	Widerstandsmeßgerät
	7	Medium
	8	Widerstandsmessung
	9	Widerstandsmessung
	10	Metallstift
15	11	Regel-/Auswerteeinheit
	12	Widerstand
	13	Schalter
	14	Verbindungsleitung
	15	Verbindungsleitung
20		

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Überwachung einer Referenzhalbzelle (3), wobei die Referenzhalbzelle (3) mit einer Meßhalbzelle (2) eine Meßstelle (1) zur Bestimmung und/oder Überwachung einer Ionenkonzentration eines Mediums (7) bildet und wobei anhand zumindest eines in einem Meßkreis zwischen der Meßhalbzelle (2) und der Referenzhalbzelle (3) ermittelten Meßsignals die Ionenkonzentration des Mediums (7) bestimmt wird,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Meßstelle (1) intermittierend in einem Betriebsmodus und in einem Testmodus betrieben wird,

daß in dem Betriebsmodus die Ionenkonzentration gemessen wird und daß in dem Testmodus die Funktionstüchtigkeit der Referenzhalbzelle (3) überprüft wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß im Testmodus und im Betriebsmodus der Rauschanteil des Meßsignals ermittelt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2,

dadurch gekennzeichnet,

daß im Testmodus zur Ermittlung des Rauschanteils des Meßsignals eine Impedanz im Meßkreis aktiviert wird und daß im Betriebsmodus die Impedanz (12) verändert wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3,

dadurch gekennzeichnet,

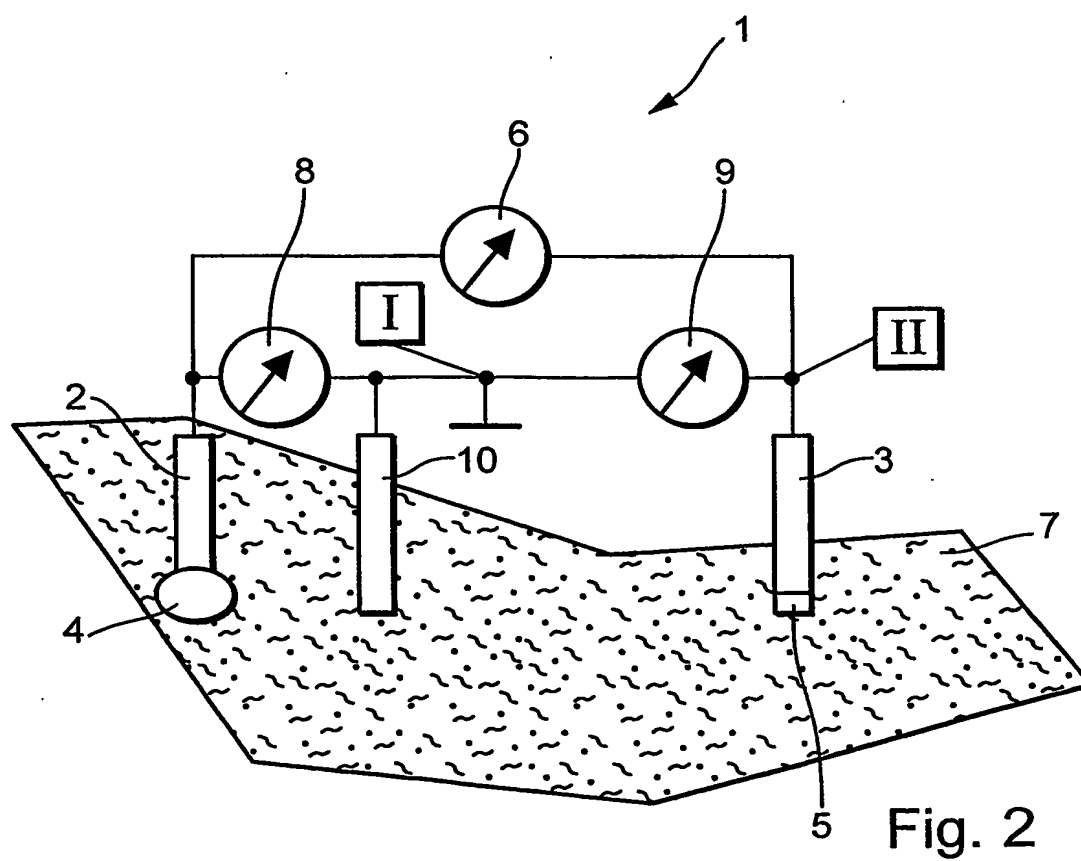
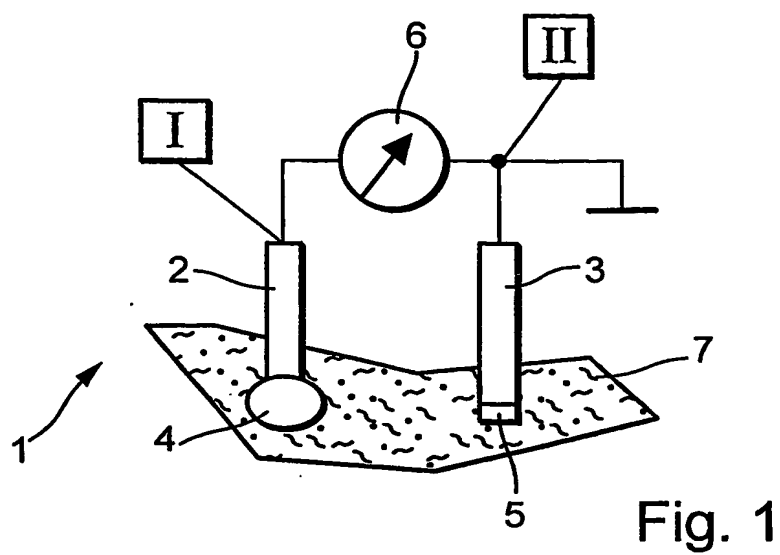
daß zwecks Veränderung der Impedanz (12) ein Impedanzveränderungselement (13) aktiviert wird.

35

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Impedanzveränderungselement (13) ein Schalter betätigt wird, der
zwecks Veränderung der Impedanz (12) in Parallelschaltung zu der Impedanz
5 (12) angeordnet ist.
6. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Rauschanteile des Meßsignals im Betriebsmodus und im Testmodus
10 gemessen werden und
daß anhand des Verhältnisses der Änderungen der Rauschanteile im
Betriebsmodus und im Testmodus eine Fehlfunktion der Referenzhalbzelle (3)
erkannt und eine entsprechende Meldung ausgegeben wird.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Rauschanteile der Meßsignale bzw. die Verhältnisse der Änderungen
der Rauschanteile der Meßsignale im Betriebsmodus und im Testmodus
fortlaufend abgespeichert werden und
20 daß eine Meldung ausgegeben wird, nach welcher Zeitspanne die Referenz-
halbzelle (3) voraussichtlich eine Fehlfunktion aufweisen wird.
8. Vorrichtung zur Überwachung einer Referenzhalbzelle (3), wobei die
Referenzhalbzelle (3) mit der Meßhalbzelle (2) eine Meßstelle (1) zur
25 Bestimmung und/oder Überwachung einer Ionenkonzentration eines Mediums
(7) bildet, und wobei eine Regel-/Auswerteeinheit (11) vorgesehen ist, die
anhand eines in einem Meßkreis zwischen der Meßhalbzelle (2) und der
Referenzhalbzelle (3) ermittelten Meßsignals die Ionenkonzentration des
Mediums (7) bestimmt,
30 **dadurch gekennzeichnet,**
daß die Regel-/Auswerteeinheit (11) die Meßstelle (1) intermittierend in einem
Betriebsmodus und in einem Testmodus betreibt, und daß
die Regel-/Auswerteeinheit (11) in dem Betriebsmodus die Ionenkonzentration
des Mediums (7) bestimmt und in dem Testmodus die Funktionstüchtigkeit der
35 Referenzhalbzelle (3) überprüft.

9. Vorrichtung nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß in dem Meßkreis eine Impedanz (12) vorgesehen ist, die im
5 Betriebsmodus verändert, bevorzugt kurzgeschlossen ist und die im
Testmodus in den Meßkreis zugeschaltet ist.
10. Vorrichtung nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,
10 daß ein Impedanzveränderungselement (13) vorgesehen ist, das parallel zu der
Impedanz (12) geschaltet ist, wobei das Impedanzveränderungselement (13)
von der Auswerte-/Regeleinheit (11) betätigt wird.
11. Vorrichtung nach Anspruch 8, 9 oder 10,
15 **dadurch gekennzeichnet,**
daß die Regel-/Auswerteeinheit (11) eine Änderung des Verhältnisses der
Rauschanteile im Betriebsmodus und im Testmodus, sobald sie über einen
vorgegebenen Schwellenwert liegt, dahingehend interpretiert, daß die
Referenzhalbzelle (13) korrekt arbeitet.
20
12. Vorrichtung nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Regel-/Auswerteeinheit (11) eine Fehlfunktion der Referenzhalbzelle
(13) ausgibt, wenn das Verhältnis der Rauschanteile des Meßsignals im
25 Betriebsmodus und im Testmodus näherungsweise unverändert ist.
13. Vorrichtung nach Anspruch 11 oder 12,
dadurch gekennzeichnet,
30 daß die Regel-/Auswerteeinheit (11) zur Erkennung einer Fehlfunktion bzw.
der korrekten Arbeitsweise der Referenzhalbzelle (3) statistische Auswerte-
methoden verwendet.

1/2



2/2

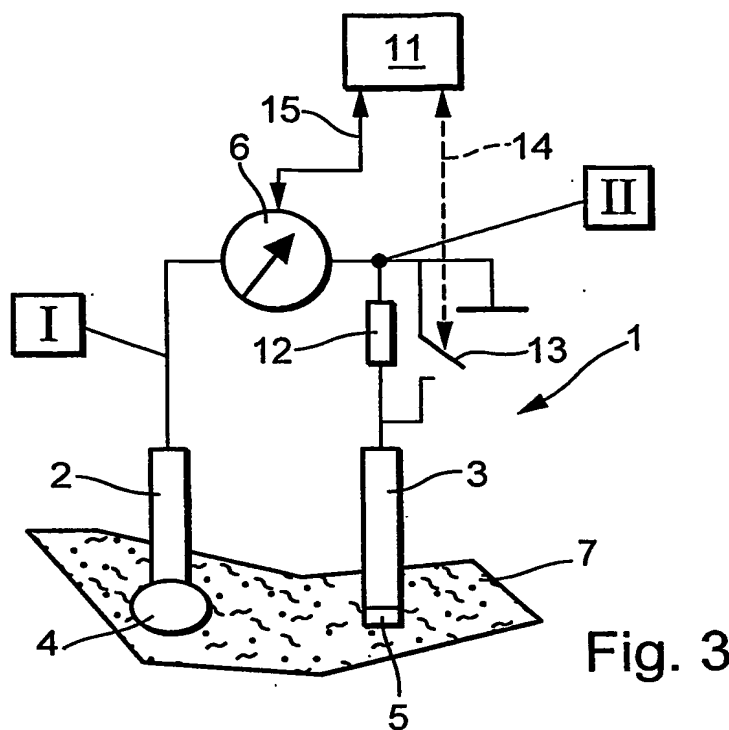


Fig. 3

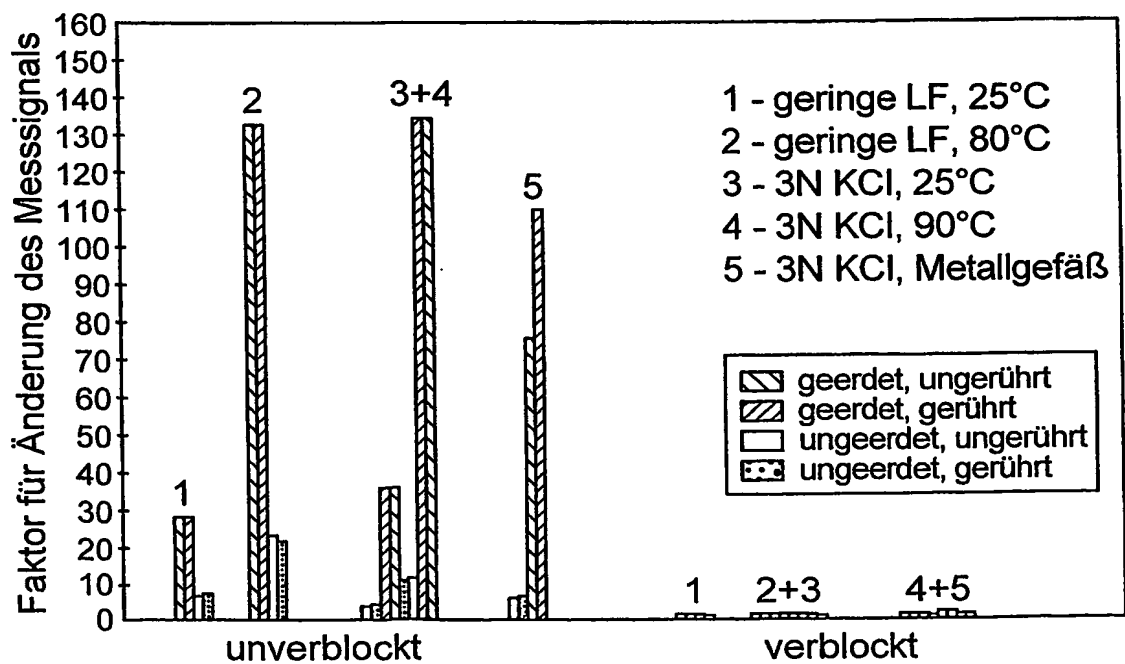


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/12668

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 G01N27/416 G01N27/403		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 G01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 241 601 A (YOKOGAWA ELECTROFACT BV) 21 October 1987 (1987-10-21) the whole document ---	1,8-10
X	EP 0 417 347 A (HEWLETT PACKARD GMBH) 20 March 1991 (1991-03-20) the whole document ---	1,8,9
X	DE 195 39 763 A (KNICK ELEKTRONISCHE MESGERAETE) 30 April 1997 (1997-04-30) column 1, line 8-12 column 2, line 33-42; figure 1 -----	1,8
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*&* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">31 March 2004</div>		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">13/04/2004</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Meyer, F</div>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/EP 03/12668

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0241601	A	21-10-1987	EP 0241601 A1	21-10-1987
			DE 3668991 D1	15-03-1990
			JP 1818751 C	27-01-1994
			JP 5029263 B	28-04-1993
			JP 62242849 A	23-10-1987
			US 4777444 A	11-10-1988
EP 0417347	A	20-03-1991	EP 0417347 A1	20-03-1991
			DE 68912939 D1	17-03-1994
			DE 68912939 T2	19-05-1994
			JP 3104247 B2	30-10-2000
			JP 3111754 A	13-05-1991
			US 5100530 A	31-03-1992
DE 19539763	A	30-04-1997	DE 19539763 A1	30-04-1997

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

PCT/EP 03/12668

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 G01N27/416 G01N27/403

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 241 601 A (YOKOGAWA ELECTROFACT BV) 21. Oktober 1987 (1987-10-21) das ganze Dokument ----	1,8-10
X	EP 0 417 347 A (HEWLETT PACKARD GMBH) 20. März 1991 (1991-03-20) das ganze Dokument ----	1,8,9
X	DE 195 39 763 A (KNICK ELEKTRONISCHE MESGERÄTE) 30. April 1997 (1997-04-30) Spalte 1, Zeile 8-12 Spalte 2, Zeile 33-42; Abbildung 1 -----	1,8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. März 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/04/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Meyer, F.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP 03/12668

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0241601	A	21-10-1987	EP 0241601 A1	21-10-1987
			DE 3668991 D1	15-03-1990
			JP 1818751 C	27-01-1994
			JP 5029263 B	28-04-1993
			JP 62242849 A	23-10-1987
			US 4777444 A	11-10-1988
EP 0417347	A	20-03-1991	EP 0417347 A1	20-03-1991
			DE 68912939 D1	17-03-1994
			DE 68912939 T2	19-05-1994
			JP 3104247 B2	30-10-2000
			JP 3111754 A	13-05-1991
			US 5100530 A	31-03-1992
DE 19539763	A	30-04-1997	DE 19539763 A1	30-04-1997